

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-306554

(43)公開日 平成9年(1997)11月28日

(51)Int.Cl.<sup>9</sup>

識別記号

F I

H01M 14/00

H01M 14/00

P

// H01L 31/04

H01L 31/04

Z

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全4頁)

(21)出願番号

特願平8-137557

(22)出願日

平成8年(1996)5月8日

(71)出願人 396020800 '

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(71)出願人 596077178

桑原 純

奈良県奈良市菅原町264-6

(72)発明者 桑原 純

奈良県奈良市菅原町264-6

(72)発明者 平尾 一之

京都府相楽郡木津町木津川台3-5-8

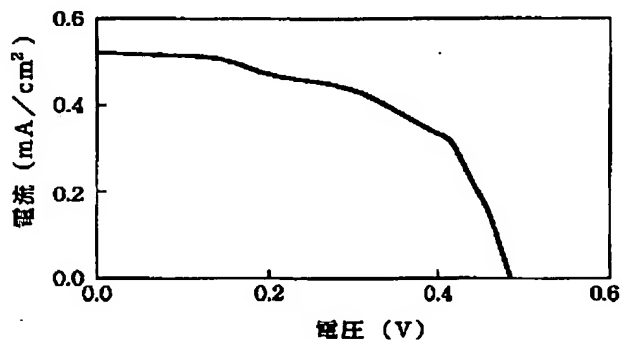
(74)代理人 弁理士 小倉 亘

(54)【発明の名称】 色素増感系乾式光電池の製造方法

(57)【要約】

【目的】 多孔質化合物半導体層の細孔内部にまで酸化還元層が良好な接合性で均一に形成された色素増感系光電池を得る。

【構成】 金属アルコキシド1モルに対して溶媒15～30モル、 $H^+$  0.01～0.05モル及び水1～5モルを混合したゾル液に電解質及び酸化還元物質を添加し、混合から10時間以上経過した時点でゾル液をスピコート法で多孔質 $TiO_2$ 層を形成した基板に塗布し、塗布後の基板を乾燥雰囲気中で室温に保持してゲル化反応を進行させ、生成した薄膜が必要厚みに成長するまでスピコート及びゲル化を繰り返す。酸化還元物質としては、 $I_3^-/I^-$ 、 $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ 、 $Sn^{4+}/Sn^{2+}$ 、 $Cu^+/Cu^{2+}$ 、 $Hg^{2+}/Hg^{2+}$ 、 $V^{5+}/V^{4+}$ 、 $Cr^{6+}/Cr^{3+}$ 、 $Pb^{4+}/Pb^{2+}$ 等が使用される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 金属アルコキシド 1 モルに対して溶媒 15～30 モル、 $H^+$  0.01～0.05 モル及び水 1～5 モルを混合したゾル液に支持電解質及び酸化還元物質を添加し、混合から 10 時間以上経過した時点でゾル液をスピンコート法で多孔質化合物半導体層を形成した透明導電体基板に塗布し、塗布後の基板を乾燥雰囲気中で室温に保持してゲル化反応を進行させ、生成した酸化還元層の薄膜が必要厚みに成長するまでスピンコート及びゲル化を繰り返し、次いで基板と反対側に対極を設ける色素増感系乾式光電池の製造方法。

【請求項 2】 酸化還元物質として  $I_3^- / I^-$ 、 $Fe^{3+} / Fe^{2+}$ 、 $Sn^{4+} / Sn^{2+}$ 、 $Cu^+ / Cu^{2+}$ 、 $Hg^+ / Hg^{2+}$ 、 $V^{5+} / V^{4+}$ 、 $Cr^{3+} / Cr^{6+}$ 、 $Pb^{2+} / Pb^{4+}$  の何れかを使用する請求項 1 記載の色素増感系乾式光電池の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、化合物半導体の光電気化学効果を利用して光電変換させる色素増感系乾式光電池を製造する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 色素増感系光電池は、化合物半導体の光電気化学的な効果を利用した光電変換装置であり、光吸収部位を吸着色素に、電荷発生部位を吸着色素／化合物半導体界面に機能分離させている。この色素増感系光電池は、化合物半導体として  $TiO_2$  を使用した図 1 に示すように、

透明電極 | 多孔質化合物半導体—吸着色素 | 酸化還元溶液 | 対極

の構造になっている。色素増感系光電池に太陽光等の入射光が照射すると、色素が照射光を吸収して励起状態になる。励起状態にある色素は、吸着されている化合物半導体に電子を放出する。化合物半導体に移動した電子は、透明電極を介して外部に取り出され、起電力となる。他方、電子を放出した状態にある色素は酸化還元層により速やかに還元され、酸化還元層がより高次の酸化状態になる。透明電極を介して外部に取り出された電子

は、外部回路を通じて対極まで移動し、酸化還元層と反応する。酸化還元層は、この反応によって元の酸化状態に還元される。この一連の光吸収・酸化反応（電子発生）、次いで酸化還元反応により、永続的な光電変換が可能となる。この色素増感系光電池においては、光吸収・酸化（電子発生）反応を司る色素吸着化合物半導体層及び酸化還元反応を司る酸化還元層が重要な役割を担っている。色素吸着化合物半導体層としては、光を効果的に吸収するために多孔質の化合物半導体層が使用されている。これに対応して、酸化還元層は、多孔質化合物半導体層の細孔内部まで浸透することが可能な溶液系のもので使用されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 このように従来の色素増感系光電池では、その機構上から酸化還元層として溶液の使用が必要不可欠である。そのため、物理的な損傷等によって容器から溶液が漏れ出し、光電変換機能が劣化する欠点がある。また、冬場での凍結、夏場での膨張・蒸発等のような溶液の熱的な影響によって光電変換機能が劣化することもある。また、溶液の封止が必要なことから、素子の作製も困難になる。そこで、特開平 7 - 288142 号公報では、イオン伝導体を使用した光電変換素子が提案されている。この光電変換素子は、高分子系イオン伝導体中に酸化還元物質を含ませたものであり、酸化還元溶液を用いない乾式の色素増感系光電池が得られる。この種の光電変換素子では、高分子系イオン伝導体を多孔質化合物半導体層の細孔内部まで形成させることが重要である。このような高分子系イオン伝導体は、流動性の高いモノマー又は高分子溶液を使用して多孔質化合物半導体層の細孔内部まで浸透させた後、重合処理によって形成できる。

【0004】 しかしながら、有機物である高分子系イオン伝導体と無機物である  $TiO_2$  のような化合物半導体とは物性が次のように異なるため、接合性が良好でなく、必然的に欠陥（空隙）が多くなる危険性がある。これらの欠陥は、空気や水分を含みやすく、電氣的絶縁層や色素を劣化（酸化）させる原因となる。

	有機物	無機物
結合様式	共有結合	イオン結合
親水性	中	大
収縮率	大	小

本発明は、このような問題を解消すべく案出されたものであり、酸化還元層の媒体としてゾルーゲル法で形成した伝導性ガラスを使用することにより、多孔質化合物半導体層に対する酸化還元層の接合性を改善し、長期間にわたって優れた光電変換機能を持続する色素増感系乾式光電池を得ることを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明の製造方法は、そ

の目的を達成するため、金属アルコキシド 1 モルに対して溶媒 15～30 モル、 $H^+$  0.01～0.05 モル及び水 1～5 モルを混合したゾル液に支持電解質及び酸化還元物質を添加し、混合から 10 時間以上経過した時点でゾル液をスピンコート法で多孔質化合物半導体層を形成した透明導電体基板に塗布し、塗布後の基板を乾燥雰囲気中で室温に保持してゲル化反応を進行させ、生成した酸化還元層の薄膜が必要厚みに成長するまでスピンコ

ート及びゲル化を繰り返し、次いで基板と反対側に対極を設けることを特徴とする。酸化還元物質としては、 $I_2^-/I^-$ 、 $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ 、 $Sn^{4+}/Sn^{2+}$ 、 $Cu^+/Cu^{2+}$ 、 $Hg^{2+}/Hg^{2+}$ 、 $V^{5+}/V^{4+}$ 、 $Cr^{6+}/Cr^{3+}$ 、 $Pb^{4+}/Pb^{2+}$ 等が使用される。

#### 【0006】

【作用】ゾルーゲル法では、次の工程で薄膜を調製する。まず、加水分解による重合反応を起こす金属アルコキシド、金属アセチルアセトネート等の物質をエタノール、テトラヒドロフラン等の溶媒に均一溶解させる。次いで、酸又は塩基及び水を添加し、加水分解反応させる。加水分解反応に引き続いて重合反応が生じ、溶液の粘度が次第に上昇する。適当な粘度になった時点で溶液を基板に塗布し、加熱処理によって重合を完了させる。その結果、基板上に金属酸化物ガラス薄膜が形成される。このゾルーゲル法では、塗布段階で溶液であったものが最終的には固体薄膜になる。そのため、多孔質化合物半導体層に塗布した場合でも、塗布溶液を細孔内部まで浸透させることができ、その後に固体化するので全固体の色素増感系光電池が作製される。

【0007】ゾルーゲル法により薄膜を合成するとき、脱離基を伴う縮重合反応でゲル化が進行し、薄膜の収縮が避けられない。また、薄膜の収縮や溶液成分の揮発により、構造破壊の原因となる内圧が発生する。通常の薄膜を合成する場合には、塗布表面に比較して薄膜が0.1~0.2  $\mu m$ 程度と非常に薄いため、また溶媒が均一に揮発することから発生した圧力が極めて小さく、構造破壊するまでには至らない。しかし、多孔質化合物半導体層の細孔内部にまで溶液を浸透させ、細孔内部に薄膜を合成して光電変換素子を作製する場合、合成される薄膜と多孔質化合物半導体層とが10  $\mu m$ 程度のほぼ同じ厚みになる。そのため、圧力による影響が無視できず、構造破壊が発生し、目標とする酸化還元層が形成されない。そこで、本発明においては、スピンコート法によって多孔質化合物半導体層に低粘度のゾル液を塗布し、緩和な条件下でゲル化反応を進行させている。その結果、構造破壊を起こすことなく、優れた接合性で酸化還元層を形成することが可能となる。緩和な条件下のゲル化反応により薄膜を形成させるため、本発明では、特許請求の範囲に掲げたようにゾル液の組成、塗布法、ゲル化反

応等を特定した。

【0008】使用するゾル液は、Si、Ti、Al等の金属アルコキシドを、金属アルコキシド：溶媒： $H^+$ （酸）： $H_2O=1:(15\sim30):(0.01\sim0.05):(1\sim5)$ のモル比で溶媒、酸、水と混合することにより調製される。更に、 $HClO_4$ 、 $LiClO_4$ 等の電解質を、金属アルコキシドの5~20重量%となるように添加することが望まれる。20重量%を超えて電解質を添加しても導電率の向上に寄与しないばかりか、固体化したときの透明性を損ない、不必要に照

射光を吸収するため、光電変換が妨げられる。しかし、電解質の添加量が5重量%を下回ると、必要十分な導電率がなく、起電力が得られない。このゾル液に、 $I_2^-/I^-$ 、 $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ 等の酸化還元物質が添加される。酸化還元物質の添加量は、10~30の範囲に調製することが好ましい。10重量%より少ない添加量では、光電変換により生じた酸化状態にある色素を十分に還元できず、不可逆な色素酸化物の生成原因となり、光電変換が行われなくなる。逆に30重量%を超える添加量では、ゾル液中で金属アルコキシド、酸等と酸化還元反応を起こし、塗布前に沈澱を生じたり、固体化したときに不均質にゲル化し、不必要な照射光の吸収原因となる。

【0009】溶媒としては、水溶性有機溶媒が用いられ、一般的にメタノール、エタノール、プロパノール等の低分子量のアルコール類、ジオキサン、テトラヒドロフラン等の環状エーテル類が好適である。これらの物質を混合した後、10時間以上の加水分解反応を行わせたゾル液を塗布液とする。このときのゾル液の粘度は、10 c p以下であることが望まれ、特に5 c p以下が好ましい。粘度調節のため、ゾル液の組成中の酸及び水の量を少なく、緩やかに加水分解反応を行わせる。酸による金属アルコキシドの加水分解反応は、中心金属種に結合する1個のアルコキシド基の加水分解反応が優先して起こる。そのため、酸及び水の量が少なく加水分解反応が起こりにくい環境下では、全ての金属アルコキシドが均等に加水分解反応を受け易くなり、その後の縮重合反応により生じた比較的低分子量の重合体がゾル液中に存在できる。すなわち、ある程度以上重合した金属アルコキシドがゾル液中に安定的に存在している。そのため、塗布後の加水分解反応や縮重合反応が少なくなり、それに伴う収縮がかなり抑制される。

【0010】ゾル液が塗布される基板は、たとえば次のような方法で調製される。 $SnO_2$ 、ITO等の透明導電体上にコロイド状の $TiO_2$ 微粒子を塗布し、400~500℃で調製することにより多孔質 $TiO_2$ 層を形成する。次いで、形成直後の多孔質 $TiO_2$ 層を色素溶液に浸漬することにより、多孔質 $TiO_2$ 層に色素を吸着させる。色素としては、ローダミンB、ローズベンガル、ポリフィン類、金属フタロシアニン、ルテニウム錯体等が挙げられ、なかでもルテニウム二核錯体が好適である。ゾル液は、スピンコート法で基板に塗布される。すなわち、高速で回転するディスク上に基板を搭載し、ゾル液を滴下して、遠心力で展開・塗布する。このとき、粘度の低いゾル液を滴下しているので、1回の膜厚が薄いものの細孔内部までゾル液を浸透させることができる。ゾル液を塗布した基板を乾燥雰囲気中で室温に保持することにより、ゲル化反応を進行させる。乾燥雰囲気としては、デシケータ内、真空雰囲気等が採用される。次いで、薄膜が必要厚みに成長するまでスピンコート及びゲル化を繰り返し、細孔内部を含めて基板表面に

酸化還元層を形成する。

【0011】

【実施例】

(乾式光電池の調製) テトラエトキシシラン  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  1 モルと溶媒として無水エタノール 15 モルとを混合し、攪拌した。 $\text{H}^+$  として硝酸 0.01 モル及び水 1 モルを無水エタノール 15 モル中に添加した。この硝酸/水/無水エタノール溶液を  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  / 無水エタノール中に滴下した。混合した溶液に、支持電解質として過塩素酸  $\text{HClO}_4$  10 重量%、酸化還元物質として沃素 0.06 M / 沃化テトラプロピルアンモニウム 0.46 M / エチレンカーボネート 80 体積% / アセトニトリル 20 体積% の混合溶液 25 重量% を添加し、室温で攪拌した。なお、重量比率は、何れも  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  に対する比率である。10 時間攪拌放置したゾル液を塗布液とした。

【0012】 色素吸着多孔質  $\text{TiO}_2$  半導体層は、透明導電体 ITO 上に  $\text{TiO}_2$  微粒子分散液を塗布した後、 $450^\circ\text{C}$  で 0.5 時間焼成することにより形成した。この多孔質  $\text{TiO}_2$  半導体層をルテニウム-ビビリジン二核錯体色素溶液に浸漬し、色素を吸着させ、0.5 時間経過後に引き上げて乾燥したものを使用した。ここで、色素の吸着量は  $75 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  であり、 $\text{TiO}_2$  の膜厚は  $10 \mu\text{m}$  であった。得られた色素吸着多孔質  $\text{TiO}_2$  半導体層/透明導電体 ITO 基板上に前述の塗布液をスピンコート法で塗布した。滴下量は、 $0.5 \text{ cm}^3 / \text{cm}^2$  - 塗布面積とした。塗布後の基板をデシケータ中

( $\text{CaCl}_2$ ) で 24 時間室温で保持し、ゲル化反応を進行させた。多孔質化合物半導体層の厚みは  $10 \mu\text{m}$  であり、ゲル化後の最終膜厚が  $11 \mu\text{m}$  になるまでスピンコート及びゲル化を繰返した。次いで、この酸化還元層に Au; ITO 対極を圧着し、色素増感系乾式光電池を得た。

【0013】 (光電変換特性) 得られた乾式光電池に、照射光度  $100 \text{ W}/\text{m}^2$  のキセノンランプを光源として光を照射した。この条件下で電流電圧特性を測定し、光電変換能力を調査した。図 2 の測定結果にみられるように、作製された光電変換素子は、開放電圧 0.48 V、短絡電流  $0.48 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 、曲線因子 0.53、変換効率 1.3% の特性をもっていた。

【0014】

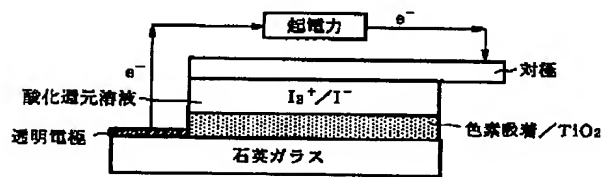
【発明の効果】 以上に説明したように、本発明においては、緩やかな条件下のゾルゲル法によって多孔質化合物半導体層の細孔内部にまで酸化還元層の薄膜を成長させている。そのため、半導体層に酸化還元層が良好に接合され、ゲル化反応時に発生する圧力や膨張・収縮に起因した欠陥のない接合界面が得られる。このようにして形成された接合界面をもつ乾式光電池は、長期間にわたって優れた光電変換能を持続させ、高効率の光電変換機能を呈する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 色素増感系光電池の構造

【図 2】 実施例で作製された光電池の光電変換特性

【図 1】



【図 2】

